

PCT/JP2004/010689

21. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

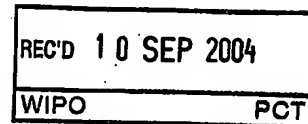
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 8 月 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 1 9 0 1 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 1 9 0 1 6]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社荏原製作所

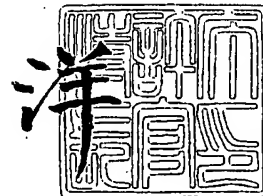


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 6 7 5 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 EB3178P
【提出日】 平成15年 8月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作所内
 【氏名】 藤村 宏幸
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作所内
 【氏名】 伊藤 寛一
【特許出願人】
 【識別番号】 000000239
 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所
 【代表者】 依田 正稔
【代理人】
 【識別番号】 100091498
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡邊 勇
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092406
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 堀田 信太郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100093942
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小杉 良二
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109896
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森 友宏
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 026996
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9112447
 【包括委任状番号】 0018636

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

炭素源と水素などとの混合ガスを供給してCVD法により基板上にダイヤモンド層を被覆する方法において、最上面に実質的に不純物混入のない良質なダイヤモンド膜を薄く成膜追加することを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法。

【請求項 2】

基板上に高濃度の炭素源を供給して高速で低質の第1層ダイヤモンド膜を厚く成膜する第1工程と、第1層ダイヤモンド膜の上に低濃度の炭素源を供給して低速で良質の第2層ダイヤモンド膜を薄く成膜する第2工程とからなることを特徴とする、請求項1に記載のダイヤモンド電極の成膜方法。

【請求項 3】

CVD法が熱フィラメントCVDまたはマイクロ波プラズマCVDであって、炭素源がメタンであり、第1工程のメタン濃度を1～10%とし、第2工程のメタン濃度を1%以下好ましくは0.3%以下とすることを特徴とする、請求項2に記載のダイヤモンド電極の成膜方法。

【請求項 4】

第1層ダイヤモンド膜の厚さを1 μ m以上好ましくは10 μ m以上、第2層ダイヤモンド膜の厚さを1 μ m以下とすることを特徴とする、請求項2に記載のダイヤモンド電極の成膜方法。

【請求項 5】

基板の材質を黒鉛とすることを特徴とする、請求項2に記載のダイヤモンド電極の成膜方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ダイヤモンド電極の成膜方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、水処理や廃液処理などの電解処理装置等に用いられるダイヤモンド電極の成膜方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ボロンドーピングされたダイヤモンド層で被覆したダイヤモンド電極は、電気化学電位幅が広く、高い酸化活性を持つOHラジカルを作るので、従来の電極では分解困難な物質を分解したり強力な殺菌効果を発揮することが知られており、水処理や廃液処理その他広い分野での応用が期待されている。しかしながら現状は、ダイヤモンド層の成膜速度が極めて遅くダイヤモンド電極が貴金属より高価であること、及びダイヤモンド電極上に発生するOHラジカルがダイヤモンド膜を分解消耗させたり膜が剥離するなどの耐久性の問題などが実用化を妨げている。すなわち、ダイヤモンド膜の耐久性を向上するために成膜速度を下げたり膜厚を増加しようとする成膜時間が延びてコストアップとなり、耐久性とコストダウンとは背反の関係にある。

【0003】

一方、マイクロ波プラズマCVDによるダイヤモンド薄膜の高速成膜方法として、基板に接するダイヤモンド層（第1層）を低速で成膜すればその上に2倍位の高速で成膜しても不純物生成が少いという実験結果から、第1層は炭素源となるメタンの濃度を0.3%以下にして低速度で高品質の薄層を成膜し、この上に第1層より高いメタン濃度で第2層を高速成膜する方法が提案されている（特許文献1参照）。しかしながらこの成膜方法においても、第2層（ダイヤモンド表面側）の膜質低下を防ぐ為にはメタン濃度を0.5%以下に抑える必要があるため、成膜速度は0.3 μm /時程度となって実質的な成膜時間はそれ程短縮できない。

【0004】

【非特許文献1】The Electrochemical Society Interface, Spring 2003, Vol. 12, no. 1, p40~43: Applications of DIACHEM Electrodes in Electrolytic Water Treatment

【非特許文献2】（株）オーム社発行、吉川昌範・大竹尚登共著「図解・気相合成ダイヤモンド」

【非特許文献3】共立出版（株）発行、大塚直夫著「ダイヤモンド薄膜」

【特許文献1】特開平11-157990「ダイヤモンド単結晶薄膜製造方法」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

以上に鑑みこの発明は、電解処理装置等に用いられるダイヤモンド電極において、ダイヤモンド層の耐久性を向上せしめると共に高速で成膜して低コスト化し得ることを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題の解決に当って、発明者は前記文献や実験的知見から下記の事象に着目した。

(1) 熱フィラメントCVD・プラズマCVD・その他のCVD成膜法において、高濃度のメタンを供給して成膜速度を上げると、ダイヤモンド膜中に黒鉛・無定形炭素・基板炭化物などの不純物や結晶欠陥が増加し、膜は透明でなく黒色となる。(2) 常温ではダイヤモンドの耐蝕性は極めて大きい、膜に混在するこれらの不純物は陽極で発生するOHラジカルで容易に酸化され、その結果ダイヤモンド膜の消耗と剥離を招く。(3) 良質のダイヤモンド膜は低質のダイヤモンド膜表面の欠陥を補修する機能があり、ダイヤモンド

出証特 2004-3076755

膜表面の成膜速度を小さくして実質的に不純物混入の無い良質の膜を欠陥のある低質膜上に成膜すれば、OHラジカルによる酸化浸蝕や電解液の膜内部への侵入が阻止され、ダイヤモンド膜の耐久性が高められる。低成膜速度でも $1\mu\text{m}$ 以下の薄層であれば成膜時間は短いので、コスト負担は少ない。(4) 基板に接するダイヤモンド膜を高速で成膜すると無定形炭素類が増加するが、無定形炭素には基板への付着力を増強する効果があり、且つ数十 μm の膜厚範囲であれば膜厚が厚いほど膜に加わる外力が分散して膜強度が向上するので、基板に接するダイヤモンド膜は $5\mu\text{m}$ 以上に厚くする方がよい。高速で成膜すれば厚くしても成膜時間が短いので、コスト負担は少ない。(5) ダイヤモンド薄膜の基板材料としてはSi、Mo、W、Fe、Ni、Co、黒鉛、等々各種の材料が周知であるが、熱膨張率が低くダイヤモンド膜との付着性が良いSiがダイヤモンド電極の基板として多く用いられている。一方、黒鉛は熱膨張率は高いが低コストであるのみならず、基板に接するダイヤモンド膜に黒鉛の含有量が多くなっても基板と同材質なのでむしろ基板との接着性が改善され、且つ膜の平均熱膨張率が基板に近づくので熱膨張差による熱応力が緩和される、などの利点が期待できる。

【0007】

上記の特徴的事象に基づき、課題を解決する手段として請求項1に記載の発明は、炭素源と水素などとの混合ガスを供給してCVD法により基板上にダイヤモンド層を被覆する方法において、最上面に実質的に不純物混入のない良質なダイヤモンド膜を薄く成膜追加することを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法である。

【0008】

また請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、基板上に高濃度の炭素源を供給して高速で低質の第1層ダイヤモンド膜を厚く成膜する第1工程と、第1層ダイヤモンド膜の上に低濃度の炭素源を供給して低速で良質の第2層ダイヤモンド膜を薄く成膜する第2工程とからなることを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法である。

【0009】

また請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、CVD法が熱フィラメントCVDまたはマイクロ波プラズマCVDであって、炭素源がメタンであり、第1工程のメタン濃度を1~10%とし、第2工程のメタン濃度を1%以下好ましくは0.3%以下とすることを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法である。

【0010】

また請求項4に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、第1層ダイヤモンド膜の厚さを $1\mu\text{m}$ 以上好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、第2層ダイヤモンド膜の厚さを $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法である。

【0011】

また請求項5に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、基板の材質を黒鉛とすることを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法である。

【発明の効果】**【0012】**

以上の説明で明かなように本発明によれば、下記の効果がある。

【0013】

ダイヤモンド電極表面には低速で良質の第2層ダイヤモンド膜が薄く成膜されているので、OHラジカルによる膜の酸化浸蝕や電解液の膜内部への侵入が阻止され、ダイヤモンド電極の耐久性が高められる。第2層ダイヤモンド膜の成膜速度は低い膜厚が薄いので、コスト負担は少い。

【0014】

また、基板に接する第1層ダイヤモンド膜は高速で成膜されるので黒鉛や無定形炭素を多く含むが、ダイヤモンド膜が厚いので膜に加わる外力が分散されて膜強度が向上し、且つ炭素の接着効果で基板への膜の付着力が増強される。第1層ダイヤモンド膜の膜厚は厚いが成膜速度が高いので、コスト負担は少い。

【0015】

また、基板の材質を黒鉛とすることにより、基板の低コスト化のみならず、基板に接する第1層ダイヤモンド膜中の黒鉛は基板と同材質なので膜と基板との接着性が改善され、且つ膜の平均熱膨張率が基板に近づくので熱膨張差による熱応力が緩和される、などの効果を期待できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

図1は本発明の原理説明図で、(A)は本発明のダイヤモンド層の断面を拡大した模式図、(B)は各ダイヤモンド層の成膜時のメタン濃度を示す模式図、図2は熱フィラメントCVD装置の説明図、をそれぞれ示す。

【0017】

図2に示す熱フィラメントCVD装置を例にとって説明すると、CVD減圧容器5内に予めダイヤモンド微粒子の種結晶を表面にすり込んである基板3を置き、減圧容器5内を真空ポンプ6で吸引して10～100 Torrの減圧下で原料気体7を流し、外部に電気炉(記載せず)を設けて基板3を700～1000℃の温度に維持する。図中8は基板ホルダーを示す。原料気体7は水素ガス中に炭素源およびドーピング剤として微量のホウ素源を混入した混合ガスで、炭素源としては通常メタンが用いられ、ホウ素源としてはジボランが用いられる。基板の上方に2000～2200℃程度に加熱された熱フィラメント4を置くと、加熱された原料気体7は反応性に富む生成物となって拡散し、基板3の上にホウ素がドーピングされたダイヤモンド膜が生成して成長する。

【0018】

以上のプロセスにおいて、原料気体7中のメタン濃度は基板3上に生成するダイヤモンド膜の成膜速度、及び膜中に生成する黒鉛・無定形炭素・基板炭化物などの不純物や結晶欠陥の量を左右する重要な因子であり、メタン濃度が高いと成膜速度は上昇するが不純物や欠陥が増加し、メタン濃度が低いと不純物や欠陥は減るが成膜速度は減少する。メタン濃度が約0.3～5%に対応する成膜速度は約1～5 $\mu\text{m}/\text{時}$ になるが、良質のダイヤモンド膜を成膜するためにはメタン濃度は1%以下、好ましくは0.3%程度とする必要がある。

【0019】

本法は図1に示すように、第1工程ではメタン濃度V1を1～10%とする高濃度メタンの原料気体7を供給して、基板3に接する第1層ダイヤモンド膜1の厚さT1を5 μm 以上に厚く成膜する。次に第2工程では第1層ダイヤモンド膜1の上に、メタン濃度V2を0.3%(<1%)程度とする低濃度メタンの原料気体7を供給し、厚さT2が1 μm 以下となる薄い膜厚で第2層ダイヤモンド膜2を成膜する。第1工程におけるV1を5%とすると対応する成膜速度は約5 $\mu\text{m}/\text{時}$ なので、膜厚T1を5 μm 以上に厚く成膜しても成膜時間は1時間強程度であり、また第2工程において0.3%程度のメタン濃度V2に対応する成膜速度は約1 $\mu\text{m}/\text{時}$ なので、膜厚T2を1 μm 以下に薄くすれば成膜時間は1時間弱程度となり、全工程の所要成膜時間は2時間のオーダーとなって産業的に実用性のある時間で良質のダイヤモンド電極が得られることになる。

【0020】

以上の成膜法により、ダイヤモンド電極表面には薄くとも良質で緻密な第2層ダイヤモンド膜2が成膜されているので、OHラジカルによる膜の酸化浸蝕や電解液の膜内部への侵入が阻止され耐久性が高められる。また、第1層ダイヤモンド膜1は黒鉛や無定形炭素を多く含むが厚く成膜されているので、膜に加わる外力が分散されて膜強度が向上し、且つ炭素の接着効果で基板3へのダイヤモンド膜付着力は増強される。

【0021】

基板の材質としては、熱膨張率が低く基板との付着性の良いSiが採用されるケースが多いが、本法は下記の理由で低コストの黒鉛を採用する。すなわち本法では、基板3に接する第1層ダイヤモンド膜1には黒鉛の含有量が多いので、基板3を黒鉛とすることにより同材の黒鉛不純物によって接着性が改善されること、および膜の平均熱膨張率が基板に近づくので熱膨張差による悪影響が緩和される、などの効果が期待できる。

【産業上の利用可能性】

【0022】

本法によりダイヤモンド電極が長寿命化し低コスト化されれば、飲料水やプールの殺菌処理などの従来の用途の他に、難分解性物質を含む水や廃液などの電解処理装置、水溶液中の微量物質のセンサ等々、広い用途で利用される可能性がある。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】 本発明の原理説明図で、(A)は本発明のダイヤモンド層の断面を拡大した模式図、(B)は各ダイヤモンド層の成膜時のメタン濃度を示す模式図

【図2】 熱フィラメントCVD装置の説明図

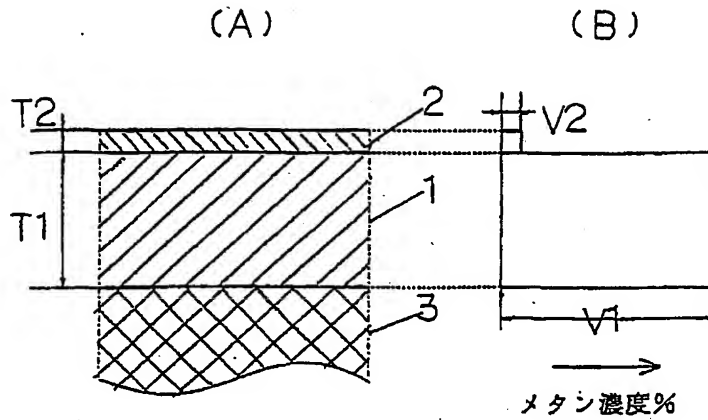
【符号の説明】

【0024】

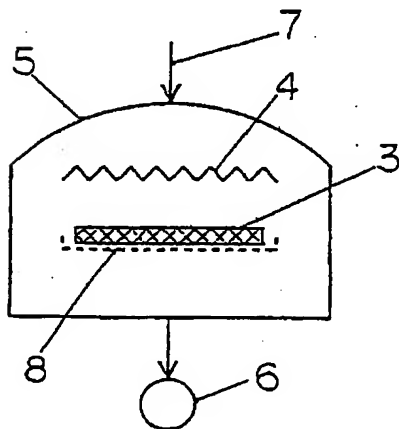
- 1 第1層ダイヤモンド膜
- 2 第2層ダイヤモンド膜
- 3 基板
- 4 熱フィラメント
- 5 CVD減圧容器
- 6 真空ポンプ
- 7 原料気体
- 8 基板ホルダー

【書類名】図面

【図1】



【図2】



- 1 第1層ダイヤモンド膜
- 2 第2層ダイヤモンド膜
- 3 基板
- 4 熱フラメント
- 5 CVD減圧容器
- 6 真空ポンプ
- 7 原料気体

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電解処理装置等に用いられるダイヤモンド電極は高い酸化活性を持つOHラジカルを作るので水処理や廃液処理等に広い応用が期待されているが、OHラジカルによる膜の消耗・剥離や長い成膜時間に起因する高コストが原因で、実用化を妨げている。

【解決手段】 熱フィラメントCVD成膜法などにおいて、基板上に高濃度の炭素源を供給して高速で低質の第1層ダイヤモンド膜を厚く成膜し、この上に低濃度の炭素源を供給して低速で良質の第2層ダイヤモンド膜を薄く成膜することによって、OHラジカルによる膜の酸化浸蝕や電解液の膜内部への侵入が阻止され、ダイヤモンド膜の耐久性が高められる。第1層ダイヤモンド膜は厚くても成膜速度が速く、第2層ダイヤモンド膜は成膜速度は低くても膜が薄いので、全成膜時間は少くなり、低コストでダイヤモンド電極の成膜が可能になる。

【選択図】図1

特願2003-319016

出願人履歴情報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都大田区羽田旭町1-1番1号

氏名

株式会社荏原製作所